

# Die Kinetik des thermischen Zerfalles von Pentafluorschwefelhypofluorid ( $SF_5OF$ ) in Gegenwart von Chlor

Von

A. J. COLUSSI und H. J. SCHUMACHER

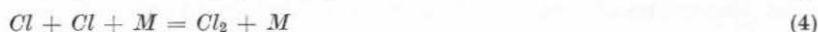
Instituto Superior de Investigaciones, Facultad de Ciencias Exactas Universidad  
Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

(Eingegangen am 18. Oktober 1971)

Der thermische Zerfall des  $SF_5OF$  in Gegenwart von  $Cl_2$  wird in Quarzgefäßen zwischen 180 und 200°C untersucht. Die Reaktion verläuft ohne Molzahländerung. Als einzige Reaktionsprodukte treten das Peroxid,  $SF_5OOSF_5$ , und  $ClF$  auf.

Die Reaktion ist homogen und in bezug auf die Konzentration des  $SF_5OF$  von der 1. Ordnung. Der Reaktionsablauf wird weder von Chlor noch von zugesetztem Sauerstoff oder inerten Fremdgasen beeinflusst. Bei Effektivdrücken unterhalb von 100 Torr beginnt die Geschwindigkeitskonstante merklich abzufallen.

Die Gesamtreaktion läßt sich durch folgendes Reaktionsschema deuten:



$$-\frac{d[SF_5OF]}{dt} = +2 \frac{d[SF_5OOSF_5]}{dt} = k_1 [SF_5OF]$$

$$k_{1\infty} = 7,28 \cdot 10^{14} \exp(-41,0 \pm 1,6 \text{ kcal}/RT) \text{ sek}^{-1}.$$

Die Energie der  $O-F$ -Bindung in  $SF_5OF$  beträgt hiernach  $41,0 \pm 1,6$  kcal.

Um das chemische und physikalisch chemische Verhalten des  $SF_5OF$  besser verstehen zu können, ist es von Wichtigkeit, die Stärke der  $O-F$ -Bindung zu kennen. Da diese Bindung die schwächste innerhalb des Gesamtmoleküls ist, kann es als wahrscheinlich angesehen werden, daß der thermische Zerfall zu einer Spaltung in ein  $SF_5O$ -Radikal und ein Fluoratom führt. Will man die Geschwindigkeit

dieses Prozesses messen, so ist es, um Rückreaktionen zu vermeiden, zweckmäßig, die Fluoratome aus dem System zu entfernen.

Bei dem Versuch, dieses durch Zugabe von Stickstoffdioxid zu erreichen, mußten wir feststellen<sup>1</sup>, daß in Ni- und Al-Reaktoren — die Verwendung von Quarz ist wegen der Reaktionsfähigkeit des entstehenden  $NO_2F$  nicht möglich — bereits bei relativ tiefen Temperaturen heterogene Reaktionen auftreten, die eine kinetische Untersuchung der homogenen Reaktion unmöglich machten. Tetrafluorhydrazin andererseits geht, wie wir in Übereinstimmung mit HALE und WILLIAMSON<sup>2</sup> feststellen konnten, bereits bei Temperaturen um  $100^\circ C$  unter Bildung mehrerer Produkte chemische Reaktionen mit dem  $SF_5OF$  ein, so daß also auch dieser Weg für unserer Zwecke nicht gangbar war. Versuche mit Zusatz von Chlor ergaben jedoch positive Resultate, so daß wir beschlossen, die Kinetik des  $SF_5OF$ -Zerfalles in Gegenwart dieses Halogens zu untersuchen.

### Experimenteller Teil

*Die Apparatur.* Es wurde eine für derartige Untersuchungen übliche Apparatur verwendet, die bereits an anderer Stelle<sup>3</sup> beschrieben wurde.

Da keiner der Reaktionsteilnehmer mit Quarz reagiert, wurde als Reaktionsgefäß eine Quarzkugel von 210 ml Inhalt gewählt. Die Reaktionstemperatur wurde mit Hilfe eines Thermostaten, Typ Haake, auf  $\pm 0,2^\circ C$  konstant gehalten.

Da die Reaktion unter unseren Bedingungen — siehe folgendes Kapitel — ohne Molzahländerung verlief, wurde ihr Fortgang durch Messen der während der Reaktionszeit gebildeten Peroxidmenge bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die Reaktion nach einer bestimmten Zeit abgeschreckt, indem das zwischen Reaktor und Abschlußventil angebrachte U-Rohr mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Dies hatte eine nahezu momentane Kondensation der Reaktionsmischung im U-Rohr zur Folge. Darauf wurde der Thermostat gesenkt und das Reaktionsgefäß in ein mit flüssiger Luft gefülltes Dewargefäß getaucht. Nach dem Aufwärmen des U-Rohres kondensierten sich infolgedessen die Reaktionsgase an den Wänden des Reaktors. Nunmehr wurde die flüssige Luft durch ein Alkoholkühlbad von  $-105^\circ C$  ersetzt und die

<sup>1</sup> A. J. COLUSSI und H. J. SCHUMACHER, J. inorg. nuclear Chem. **33** (1971) 2680.

<sup>2</sup> W. H. HALE und S. M. WILLIAMSON, Inorg. Chem. **4** (1965) 1742.

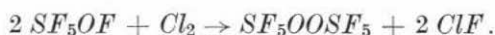
<sup>3</sup> A. J. COLUSSI und H. J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. Neue Folge **71** (1970) 208.

flüchtigen Anteile abgepumpt. Als Rückstand blieb lediglich das Peroxid,  $SF_5OOSF_5$ .

*Darstellung der Gase.*  $SF_5OF$  wurde nach Angaben von RUFF und LUSTIG<sup>4</sup> bei 100°C aus Thionylfluorid und Fluor in Gegenwart von Cäsiumfluorid dargestellt und durch Destillation rein erhalten.

Sauerstoff wurde einem Tank entnommen und nach herkömmlichen Methoden gereinigt.

*Die Versuche und ihre Resultate.* TATTERSHALL und CADY<sup>5</sup> hatten festgestellt, daß bis etwa 130°C keine merkliche Reaktion zwischen  $SF_5OF$  und Chlor auftritt. Wir fanden, daß diese Reaktion oberhalb von 180°C mit bequemer meßbarer Geschwindigkeit abläuft. Es tritt hierbei keine Druckänderung auf und als einzige Endprodukte bilden sich das Peroxid,  $(SF_5O)_2$ , und Chlormonofluorid. Sie wurden durch ihre IR-Spektren identifiziert.



Bei 200°C wurde eine sehr geringe Druckerhöhung beobachtet, die sich mit steigender Temperatur erhöhte, und es wurden nunmehr im Reaktionsgemisch geringe Mengen von  $SOF_4$  nachgewiesen. Offenbar begann eine zusätzliche Reaktion aufzutreten, die durch folgende Bruttogleichung dargestellt werden kann:



Als obere Grenze für die Versuchstemperatur wurde infolgedessen 200°C genommen. Bei dieser Temperatur geht die durch den Peroxidzerfall bedingte Nebenreaktion noch so langsam vonstatten, daß sich eine Korrektur der erhaltenen Ergebnisse erübrigt.

Es wurden dementsprechend bei 180, 190 und 200°C Serien von Versuchen durchgeführt. Die Anfangsdrucke des  $SF_5OF$  wurden hierbei zwischen 31 und 323 Torr und die des Chlors zwischen 54 und 348 Torr variiert. Außerdem wurde ein Versuch mit 100 Torr Sauerstoffzusatz gemacht. Schließlich wurde, um die Homogenität der Reaktion zu überprüfen, noch eine Reihe von Versuchen in einem „Oberflächengefäß“ ausgeführt. Zu diesen Zwecke wurde eine Quarzkugel analogen Durchmessers wie das Reaktionsgefäß mit Quarzrohrstücken gefüllt. Hierdurch wurde das Verhältnis von Oberfläche zu

<sup>4</sup> J. K. RUFF und M. LUSTIG, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 1422.

<sup>5</sup> B. W. TATTERSHALL und G. H. CADY, *J. inorg. nuclear Chem.* **29** (1967) 3003.

Volumen ( $O/V$ ) gegenüber dem ursprünglichen Gefäß um den Faktor 5,9 erhöht.

Die Versuche waren gut reproduzierbar und zeigten in eindeutiger Weise, daß die Reaktion homogen und in bezug auf die  $SF_5OF$ -Konzentration von der ersten Ordnung ist. Die Chlorkonzentration geht dagegen nicht in die Reaktionsgleichung ein und Sauerstoff übt keinerlei Einfluß auf das Reaktionsgeschehen aus. Was den Einfluß des Gesamtdruckes anbelangt, so ist ein solcher bei Gesamtdrücken oberhalb von etwa 150 Torr — bei der Berechnung des „Effektivdruckes“ wurde für den Ausbeutenfaktor des Chlors relativ zum Hypofluorid ein Schätzwert von 0,8 genommen — nicht festzustellen. Bei Drücken unterhalb von 100 Torr, Versuche 14, 18, 30, ist jedoch ein Absinken der Geschwindigkeitskonstanten deutlich erkennbar.

Da die Versuchsgenauigkeit nicht sehr groß war, vor allem jedoch, weil stets eine entsprechende Chlormenge im Reaktionsgemisch vorhanden sein muß, konnte der genaue Verlauf des „Fall off“ nicht festgelegt werden.

Mittelt man bei den jeweiligen Versuchstemperaturen die Konstanten der bei den höheren Drücken durchgeführten Versuche, so ergibt sich aus diesen Werten für die Geschwindigkeitskonstante ein mittlerer Temperaturkoeffizient von  $2,6 \pm 0,1$ . Bei der Mittelung wurde berücksichtigt, daß die Konstanten der ersten Versuche, 4, 5, 7, durchweg etwas zu hoch liegen.

Die  $k_\infty$ -Werte für die Temperaturen 180, 190 und 200°C dürften etwa 0,98, 2,62 und  $6,60 \cdot 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$  betragen und mit einer Ungenauigkeit von ungefähr 5% behaftet sein.  $k_\infty$  läßt sich hiermit auf die folgende Form bringen:  $k_\infty = 7,28 \cdot 10^{14} \exp(-41,0 \pm 1,6 \text{ kcal}/RT) \text{ sek}^{-1}$ .

In der Tab. 1 sind die Versuchsergebnisse zusammengefaßt. Es bedeuten hierin Nr. die Versuchsnummer,  $T$  die Temperatur in °Celsius,  $\Delta t$  die Zeit in Minuten.  $SF_5OF_i$  und  $Cl_{2i}$  sind die Drücke der betreffenden Gase zu Reaktionsbeginn in Torr bei Versuchstemperatur,  $SF_5OF_f$  ist der Druck des Hypofluorids nach Ablauf der Reaktionszeit und  $k$  die für eine Gleichung 1. Ordnung berechnete Geschwindigkeitskonstante in reziproken Minuten.

### Diskussion der Ergebnisse

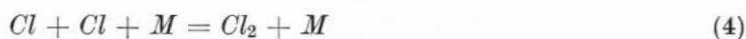
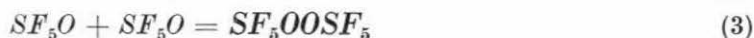
Die experimentellen Befunde — eine homogene Reaktion, deren Geschwindigkeit proportional mit der ersten Potenz der Konzentration des Hypofluorids verläuft und unabhängig von der Konzentration

Tabelle 1. Ergebnisse des thermischen Zerfalles von  $SF_5OF$  in Gegenwart von  $Cl_2$ 

Nr.	$\Delta t$ Minuten	$T$ °C	$SF_5OF_i$ Torr	$SF_5OF_f$ Torr	$Cl_{2i}$ Torr	$k \cdot 10^3$ $Min^{-1}$
11	150	180	106,8	99,3	88,5	0,97
21	102	180	200,8	183,6	115,6	0,88
22	207	180	102,6	85,8	78,0	0,86
33	135	180	150,3	133,5	95,4	0,88
4	38,7	190	101,9	91,5	69,8	2,78
5	24	190	199,2	186,8	75,6	2,63
7	24	190	322,8	302,0	109,3	2,78
8	75	190	53,0	44,2	270,3	2,44
9	40	190	81,7	73,9	116,6	2,51
12	45	190	100,9	89,9	93,6	2,57*
13	40	190	146,2	133,0	85,8	2,37*
14	82	190	31,8	27,0	54,5	2,00*
17	49,8	190	101,3	89,1	62,9	2,56*
18	110	190	50,8	39,6	75,4	2,26
19	60	190	100,8	87,2	70,1	2,42
20	35	190	203,0	186,0	96,5	2,50
30	130	190	31,0	23,6	69,0	2,09
31	60	190	96,4	83,8	347,7	2,33
34	62	190	101,7	88,1	87,7	2,39**
23	30,8	200	94,7	79,3	100,2	5,92
24	22	200	100,1	87,5	96,2	6,12
25	40	200	52,2	41,8	94,3	5,56
27	31	200	81,4	68,4	224,5	5,62
28	27	200	122,5	103,7	74,5	6,17
29	30	200	75,8	63,2	61,7	6,06

\*  $(O/V)/(O/V) = 5,9$ .\*\* Zugabe von 100 Torr  $O_2$ .

des Chlors ist — sprechen eindeutig dafür, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion der unimolekulare Zerfall des Pentafluorschwefelhypo-fluorids ist. Da als einzige Produkte das Peroxid,  $(SF_5O)_2$  und Chlormonofluorid auftreten, ist der Mechanismus für den Ablauf der Gesamtreaktion festgelegt.



$$-\frac{d[SF_5OF]}{dt} = 2 \frac{d[SF_5OOSF_5]}{dt} = k_1[SF_5OF].$$

Aus dem Temperaturkoeffizienten der für hohe Drucke gefundenen Geschwindigkeitskonstanten läßt sich eine Aktivierungsenergie von  $41,0 \pm 1,6$  kcal berechnen. Man erhält hiermit für die Konstante bei unendlich hohem Druck den Ausdruck.

$$k_{1\infty} = 7,28 \cdot 10^{14} \exp(-41,0 \pm 1,6 \text{ kcal}/RT) \quad \text{sek}^{-1}.$$

Nimmt man an, daß die Rückreaktion von (1) ohne Aktivierungsenergie verläuft, so ergibt sich für die Energie der  $O-F$ -Bindung im Hypofluorid ein Wert von  $41,0 \pm 1,6$  kcal.  $D_{SF_5O-F} = 41,0 \pm 1,6$  kcal.

Die durchgeführten Messungen erlauben es nicht, genaue Angaben über die Form des „Fall off“ und die Anzahl der beim Aktivierungsprozeß beteiligten inneren Freiheitsgrade zu machen. Aus dem Grad des Absinkens der Konstanten bei Drucken unterhalb von 100 Torr läßt sich lediglich abschätzen, daß der Halbwertsdruck von der Größenordnung einiger Torr sein muß. Dies wiederum führt zu dem Schluß, daß nur etwa die Hälfte der Schwingungsfreiheitsgrade beim Aktivierungs- und Deaktivierungsvorgang mitwirken.

Die Durchführung vorliegender Arbeit wurde durch Mittel der United States Air Force unterstützt: Grant No. AF-AFOSR 68-1446 A. Air Force Office of Scientific Research of the Office of Aerospace Research.